©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at


# Die Änderung des Molekulargewichtes und das Molekularrefractionsvermögen.

Von Professor **J. V. Janovsky.**

In meiner letzten Arbeit über die chemischen Constanten[1] habe ich bemerkt, dass ich mir als nächstes Problem das Studium der sogenannten Änderung des Molekülgewichtes gestellt habe; die Versuche, welche ich in dieser Richtung unternommen, um den Einfluss der Aggregatsänderung auf die Molekulargewichtsänderung festzustellen und die noch lange nicht als abgeschlossen betrachtet werden dürfen, lege ich hier vor, um Andere zu ermuntern auf dem für unsere Wissenschaft wichtigem Gebiete, das noch eine terra incognita ist, Beobachtungen anzustellen.

Ehe ich auf die Frage eingehe, ob und inwieferne die Annahme einer Molekulargewichtsänderung beim Übergange aus einem in den anderen Aggregatzustand berechtigt ist, muss der Begriff des Moleküls, Molekülgewichtes und die Methode der Bestimmung des letzteren präcisirt werden, da nur folgende Betrachtungen einen reellen Werth haben, wenn der Begriff — der verschieden aufgefasst wird — auf eine zu controlirende Grundlage zurückgeführt wird. Es ist hier nicht der Ort eine geschichtliche Entwicklung des Molekülbegriffes zu geben, und kann dieselbe als bekannt[2] vorausgesetzt werden, doch mag die moderne Auffassung in folgender Definition präcisirt sein: „Das Molekül eines Elementes wie auch einer Verbindung ist eine Atomgruppe, in welcher jeweilig das der Verbindung, respective dem Elemente entsprechende Minimum der Atomenanzahl enthalten ist.

Über die absolute Molekülgrösse wurden von Maxwell[3] u. m. A. geistreiche Calcüle angestellt doch sind die Resultate bislang

---

[1] Sitzungsbericht d. k. Akademie, Jahrgang 1878, December.—Pogendorf Beiblätter u. a. m. O.

[2] Siehe Lothar Meyer Moderne Theorien, Alexander Naumann Handbuch, Wurtz Introduction etc., Rau Entwicklungsgeschichte.

[3] Loschmidt a. a. O.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

hypothetische Werthe, die weder in der Molekularphysik, noch Molekularchemie Verwendung gefunden haben. So viel aber geht aus der Definition des Moleküls hervor, dass eine Änderung des absoluten Gewichtes desselben undenkbar ist.

Der Chemiker rechnet mit Molekülgewichten, die eine ganz andere Bedeutung haben. Das Molekülgewicht des Chemikers steht offenbar in einem Causalnexus mit dem absoluten Molekülgewicht, doch ist bislang die Beziehung noch so gut wie nicht bekannt, — Bekanntlich bezeichnen wir heute als Molekulargewicht die Dampfdichte eines Körpers, ausgedrückt durch die Dichte des Wasserstoffes. Der Begriff ist ein angenommener und folgt daraus unmittelbar, dass die Dichtezahlen und Molekülzahlen (Werthe) einander proportional sind. Man darf nicht vergessen, dass der erste Satz ein Axiom sei, dass also im Begriffe, Dichte und Molekülargewicht identisch sind, da ja das Molekülgewicht nichts anderes als die Dichte ist, welche aber auf eine andere Einheit (Wasserstoff) als die übliche (Luft) bezogen wird. Es folgt aber nicht unmittelbar aus der Oben gemachten Annahme der Satz, dass die Volume zweier Gase, insoferne dieselben unter gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur sich befinden, eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, es ist dies vorläufig eine von dem obigen Satze unabhängige Hypothese, die aus dem Gay Lussac-Mariotte'schen Gesetze abgeleitet ist.

Die Hypothese, die sehr glücklich von Avogadro (und Ampère) gewählt wurde ist nicht unumgänglich nothwendig, so lange nicht andere Facta als das analoge Verhalten der Gase bei der Druck- und Temperaturänderung damit erklärt werden sollen. Eine einfache Überlegung zeigt, dass das verschiedene Molekulargewicht der Gase (beziehungsweise Dämpfe) abgeleitet werden kann von der Annahme: dass zwei gleiche Volume von Gasen, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen, eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, deren absolutes Gewicht verschieden ist, und zweitens, dass sie unter gleichen Umständen eine ungleiche Anzahl von Molekülen enthalten, deren absolutes Gewicht gleich ist. Der Totaleffect wird gleich bleiben.

Aus der Formel $pv = n \cdot mc^2$, wobei $n$ die Anzahl der Moleküle bedeutet, lässt sich sowohl die Annahme 1 und 2 folgern, denn für ein anderes Gas ergibt sich allgemein

Digitalisiert durch http://www.digitale-sammlungen.de/ Universitätsbibliothek Regensburg Digitalisierungszentrum.at

$$p_1 v_1 = n_1 \cdot m_1 c_1^2.$$

somit $\frac{pv}{p_1 v_1} = \frac{n}{n_1} \cdot \frac{m \cdot c^2}{m_1 c_1^2}$ und vorausgesetzt dass $\begin{matrix} p = p_1 \\ v = v_1 \end{matrix}$

ist $$nmc^2 = n_1 m_1 c_1^2.$$

Die Avogadro'sche Hypothese nimmt $n = n_1$ an, jedoch sind beide Annahmen möglich. Ist das $n = n_1$, so muss die Masse variiren, um dieselbe Arbeit zu leisten; ist aber die Masse gleich, so müssen natürlich die Anzahl der Moleküle ungleich sein.

Das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz $pv = RT$ gilt streng genommen nur für ein und dasselbe Gas bei veränderlichen Werthen $p$, $v$ und $T$, und drückt die Bedingungsgleichung der Ausdehnung bei verschiedenem Druck und verschiedener Temperatur aus.

Das $R$ ist eine von der Qualität des Gases (Dampfes) abhängige Constante und bekanntlich $= \alpha \cdot p_0 v_0$ wobei $\alpha$ den Ausdehnungscoëfficient, $p_0$ den Druck auf die Flächeneinheit, $v_0$ das specifische Volumen (Reciproke des spec. Gewichtes) bedeutet.

Für ein und dasselbe Gas gilt natürlich, wenn $p = p_1$ ist für Temperatursintervalle die nicht zu gross sind und für Temperaturen, die weit vom Condensationspunkte entfernt sind, die Gleichung $\frac{v}{v_1} = \frac{T}{T_1}$. Die Volume sind den absoluten Temperaturen direct proportional. Für zwei Gase ist zu berücksichtigen, das $\alpha$ nicht gleich ist, wenngleich der Ausdehnungscoëfficient nahezu gleich ist.

Bei der Berechnung der Dampfdichten benützt der Chemiker für alle Gase den Ausdehnungscoëfficienten der Luft und setzt den Ausdehnungscoëfficienten des Dampfes dem der Luft gleich.

Bekanntlich gebrauchen wir zur Reduktion der Gase bei der Dampfdichtebestimmung die Formel:

$$v_0 = \frac{v_t}{1 + \alpha t} \quad \frac{b - k}{760}$$

sowohl für Luft wie für das andere Gas bez. Dampf. Die Dämpfe folgen aber nur dem Mariotte'schen Gesetze, wenn sie weit vom Condensationspunke entfernt sind. Wie weit die Untersuchung gehen soll ist sehr problematisch, da z. B. der Schwefel eine constante Dichte erst bei 600° über dem Siedepunkte gibt, die Essig-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

säure bei circa 100° über dem Siedepunkte, während Benzol schon bei 35° über dem Siedepunkte constante Werthe zeigt. — Aus Allem geht hervor, dass die Molekülgewichtsbestimmung immerhin eine hypothetische ist, denn ich habe mich bei Kohlenwasserstoffen der Benzolgruppe überzeugt, dass der Ausdehnungscoëfficient der Dämpfe wesentlich variirt.

In Praxi gestaltet sich das Resultat günstiger, weil es sich dem Chemiker bei seinen Molekülbestimmungen nicht um genaue Werthe handelt, sondern um das Minimum des Molekülwerthes, welches letztere analytisch genau dann festgestellt wird. Doch wollte ich darauf aufmerksam machen, dass die Methode selbst einen Fehler in sich trägt, der sich nur begeben würde, wenn das Verhalten der Dämpfe bezüglich ihres Ausdehnungscoëfficienten genauer studirt werden möchte. Meine Versuche, die sich vorläufig auf wenige aromatische Kohlenwasserstoffe beziehen, gedenke ich später, bis sie vollständiger sind, zu publiciren.

Neuere Untersuchungen von Regnault u. m. A. haben dargethan, dass der Ausdehnungscoëfficient der Gase auch nicht gleich ist (z. B. für Luft = 0·003665, Cyan = 0·003877) und wurden überhaupt Ausnahmen vom Gay-Lussac'schen Gesetze beobachtet, welche doch berücksichtigt werden müssen, wenn es sich um gesetzmässige Beobachtungen handelt.

Unsere Molekülgewichtsbestimmung aus der Dichte der Gase (Dämpfe) basirt auf der empyrisch gefundenen Thatsache, dass das Molekülvolumen der gasförmigen Stoffe nahezu gleich ist. Ich bediene mich des Wortes Molekülvolumen anstatt specifisches Volumen, wie in chemischen Büchern zu finden, weil das specifische Volumen des Physikers eine andere Bedeutung hat. Kopp versteht unter Molekülvolumen (specifische Volumen) den Raum, den das Molekül einnimmt und ist der Begriff dem Begriffe des specifischen Volumens $\left(\frac{1}{d}\right)$ analog abgeleitet. Dividiren wir das Molekülgewicht durch die Dichte im Gaszustande, so erhalten wir eine Constante, so dass $\frac{M}{D}$ = Const. oder aber $M$ = Const. $D$. — Diese Constante ist = 28·87. Da wir unter Molekülgewicht die Dichte bezogen auf Wasserstoff = 2 verstehen, so ist selbstverständlich,

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at



wenn $\delta$ die Dichte des Wasserstoffes (Luft = 1) bedeutet: $M = \frac{2}{\delta} . D.$ — Der Werth $2 : \delta$ ist aber gleich 28·87 [1]

Da nun als Basis der Molekülbestimmung übereinkunftsgemäss ein bestimmter Raum angenommen und als Molekülgewicht die dem Raume entsprechende Gewichtsmenge eines gasförmigen Körpers bezeichnet wird (gleichgültig ob wirklich eine gleiche Anzahl von Molekülen den Raum erfüllt), so liesse sich auch für flüssige Körper ein derartiges Molekülvolumen annehmen, das als Grundlage der Molekülbestimmung flüssiger Substanzen dienen könnte. Dabei stösst man aber auf erhebliche Schwierigkeiten. H. Kopp hat durch seine mühevollen und genauen Arbeiten dargethan, dass auch die Molekülvolume flüssiger Körper unter einander in einem bestimmten gesetzmässigen Zusammenhange stehen, dass aber dieser Zusammenhang nur dann hervortritt, wenn die Flüssigkeiten unter gleichen Umständen, z. B. gleicher Spannkraft (also nahe dem Siedepunkte), verglichen werden.—Interessant ist, dass auch metamere Substanzen ähnliche oder nahezu gleiche Molekülvolume zeigen; auch für feste Körper wurden sehr zahlreiche Bestimmungen gemacht und auch bei ihnen eine Regelmässigkeit der Molekülvolume beobachtet.

Bei meinen Versuchen bin ich vom wahren Ausdehnungscoëfficienten ausgegangen und habe ebenfalls, so weit die Versuche gediehen sind, eine Regelmässigkeit der Molekülvolume metamerer Substanzen beobachtet, jedoch bei wirklichen Isomerien konnte ich dasselbe nicht wahrnehmen.[2] Der Weg zur Bestimmung des Molekülgewichtes fester und flüssiger Körper ist ein umständlicher und kann aus dem zerstreuten Materiale bisher kein entschiedenes Resultat gefolgert werden. Die Beziehung des Molekülvolumens

---

[1] Kopp hat die Beobachtung mit den alten Aequivalentgewichten $H = 1$, $O = 8$ gemacht und fand derselbe für O, S, P u. A. das Molekülvolumen, das er specifisches Volumen, auch relative Raumerfüllung nennt, die Zahl 7·22 für H, N, Cl u. m. die Zahl 14·44 — für HCl, $NH_3$ etc. = 28·88 und man ist übereingekommen, den durch 28·87 ausgedrückten Raum als constant zu nehmen und corrigirte dann die anderen Zahlen als $H = 2$, $O = 32$.

[2] Ich behalte mir vor, später die Methode und Resultate ausführlich anzugeben.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

fester, gasförmiger und flüssiger Körper lässt sich, wie meine Versuche gezeigt haben, aus der Clapeyron-Clausius'schen Gleichung

$$\frac{r}{u} = AT\frac{dp}{dt} \text{ wobei } u = s - \sigma$$

die Differenz der specifischen Volume $\left(\frac{1}{d}\right)$ des höheren und niederen Aggregatzustandes bedeutet, bestimmen; die Gleichung gilt sowohl für den Übergang aus dem festen in den flüssigen, wie auch aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand.

Da nun das Molekülgewicht $M = k \cdot D$, wobei $D$ die Dichte bezogen auf Luft,

ferner aus $d = a \cdot D$, wobei $a$ eine Constante, $d$ das specifische Gewicht, die Dichte $D = \frac{d}{a}$,

also mit Berücksichtigung, dass $k$ und $a$ Constante, ist das Molekülgewicht $M = b \cdot d$ $\left(\text{wobei } b = \frac{k}{a}\right)$.

Aus obiger Gleichung folgt

$$s - \sigma = \frac{r}{AT\frac{dp}{dt}} \quad \left(s = \frac{1}{d}\ \sigma = \frac{1}{\delta}\right) \quad \frac{1}{d} - \frac{1}{\delta} = \frac{r}{AT\frac{dp}{dt}}$$

beziehungsweise, wenn wir $\frac{1}{b} = \beta$ setzen und $\frac{1}{b_1} = \beta_1$ (die Constante für den höheren Zustand) so ist:

$$\frac{1}{\beta m} - \frac{1}{\beta_1 m_1} = \frac{r}{AT\frac{dp}{dt}},$$

woraus sich unter der Annahme, dass $m$ das Molekülgewicht für den gasförmigen (weil $s$ das specifische Volumen des Gases), — $m_1$ für den höheren Aggregatzustand gilt, — $m_1$ berechnen lässt.

Die Bestimmung ist natürlich von dem wahren Ausdehnungscoëfficienten abhängig und desshalb will ich dieselbe in einer nächsten Arbeit, bis mehr Materiale gesammelt sein wird, ausführlicher besprechen.

Obige Formel ist allgemein giltig und erlaubt auch die gesetzmässigen Beziehungen der Körper beim Übergang

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at



aus dem festen in den flüssigen Zustand zu bestimmen. Dieser Weg ist insoferne umständlich, weil die Werthe $AT\frac{dp}{dt}$ experimentell genau zuerst bestimmt werden müssen. Ich glaube aber in der Molekülarfraction einen bequemeren Weg gefunden zu haben, nicht nur die jeweiligen Aggregatsbeziehungen, sondern auch die Atomverkettung zu bestimmen, und so die Schwierigkeiten und Fehlerquellen zu umgehen, die obige Methode in sich schliesst.

### Das Refractionsvermögen der Verbindungen.

Die Arbeiten von Gladstone[1] und Dale sowie auch namentlich Landolt[2] haben eine gesetzmässige Beziehung zwischen dem Molekulargewicht und dem Refractionsvermögen einer Substanz festgestellt. Die Arbeiten muss ich hier als bekannt voraussetzen, und begnüge mich nur die Resultate, insoferne sie auf meine Arbeit Bezug haben, anzuführen.

Das erste Gesetz, welches diese Forscher aufstellten, drückt aus, dass das specifische Brechungsvermögen einer flüssigen Substanz gleich ist der Summe der integrirenden Bestandtheile.

$$P.\frac{N-1}{D} = p_{,}\frac{n_{,}-1}{d_{,}} + p_{,,}\frac{n_{,,}-1}{d_{,,}} + \ldots . p_m\frac{n_m-1}{d_m}$$

und, wenn zu dem Molekülgewichte einer Substanz übergegangen wird, und diese Substanz $xA_{,}+yA_{,,}+\ldots$. Atome im Moleküle enthält, die Gleichung in

$$M.\frac{N-1}{D} = xA_{,}\frac{n_{,}-1}{d_{,}} + yA_{,,}\frac{n_{,,}-1}{d_{,,}} + \quad .zA_m\frac{n_m-1}{d_m}$$

übergeht, wobei der von Wüllner vorgeschlagene Werth $\frac{n-1}{d}$ $\left(\text{und nicht der früher übliche } \frac{n^2-1}{d}\right)$ das specifische Brechungsvermögen, $M$ das Molekülgewicht, $A_{,}$, $A_{,,}$ u. s. w. die Atomgewichte $x$, $y$ . . . die Anzahl der Atome repräsentiren. Landolt kam ferner zu dem Schlusse, dass metamere Substanzen (früher auch isomer bezeichnet) ein fast gleiches specifisches Brechungsvermögen besitzen, dass ferner in den homologen Reihen die Brechungs-

[1] Rep. 36, brit. Assoc.
Poggendorf 122, p. 145 u. ff.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

indices zunehmen, dass aber der Unterschied bei $CH_2$ um so kleiner werden, je höher der C gehalten ist, dass auch bei Polymeren das specifische Brechungsvermögen wächst, und ferner bestimmte er das Refractionsäquivalent der Atome für C = 4·95 — 5·4 für H. 1·06 — 1·33 für O = 2·45 — 3·24 für die Paraffinreihe aber C = 5, H = 1·3 O = 3·0.

Schon Gladstone[1] bemerkte, dass aromatische Verbindungen wie auch ihre Derivate und verwandte Stoffe ein von Paraffinen verschiedenes molekülares Brechungsvermögen

$$\left(m \cdot \frac{n-1}{d}\right)$$

besitzen. Wüllner hat übrigens durch gründliche Arbeiten bewiesen, dass die Annahme, der Brechungsindex wachse parallel mit der Dichte, nur annähernd richtig wäre, aber dass jedenfalls die Abweichungen unbedeutend wären und keinen wesentlichen Einfluss auf das Gesammtresultat ausübten.

Die ausführlichsten Untersuchungen verdanken wir jedenfalls Landolt, der jene Werthe für den aus der von Cauchy aufgestellten Formel

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots$$

also für den, von der Dispersion unabhängigen Theil des Spectrums berechnet. Da auch bei gasförmigen wie bei festen Körpern sich der Brechungsexponent leicht bestimmen lässt, ja bei festen Körpern ausführliche Arbeiten von A. Schrauf u. A. vorliegen[2], so erscheint dieser Weg, den ich mir als Aufgabe gestellt, zur Beziehung der Molekülgewichte fester und flüssiger Körper zu gelangen, einfacher. Vor Allem aber handelt es sich um genaue Versuche, welche als Grundlage dienen sollen und die wegen der oben erwähnten Beobachtung Wüllner's unter gleichen Umständen gemacht sein müssen. Bei meinen Untersuchungen habe ich, wie ich später noch ausführlicher darlegen werde, gleiche Temperatur beobachtet, und bin von dem Brechungsindex der Linie *D* (Na) ausgegangen.

---

[1] S. Chem. Soc. [2] 8, 101 u. ff.

[2] Ber. d. k. Akademie. Bd. 52, 176.

Die im Anfange angeführte Formel erscheint nach allen Beobachtungen, die Gladstone, Dale u. A. gemacht und die ich wiederholte, nicht zulässig, da die Refractionsäquivalente der Elemente nicht unter allen Umständen gleich gefunden wurden. A priori ist es auch nicht wahrscheinlich, dass ein Element in Verbindung mit anderen, da es ja viele Eigenschaften (Dichte etc.) wechselt, einen von der Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Atome und von der Gruppirung derselben, unabhängigen Werth beibehalten sollte. Namentlich die optischen Eigenschaften der Isomerien (Weinsäuren, Terpentinöle, Amylalkohole etc.) sind verschieden, daher kann der Refractionsexponent nicht gleich sein. Von dieser Voraussetzung geleitet habe ich vorerst Versuche über Isomere verschiedener Reihen angestellt und kam zu dem Resultate, dass Isomere keinen gleichen Brechungsexponenten besitzen, somit auch die Grösse $\frac{n-1}{d}$ variirt. So zeigt z. B. der Brechungsexponent für die Linie *D*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Buttersäure | =1·40220 | Isobuttersäure | =1·39670 | $t$=15·5° C. |
| Ortho Chlortoluol | 1·52900 | Benzylchlorid | 1·53890 | $t$=17·2° C. |
| Cumol | 1·49733 | Mesitylen | 1·49450 | $t$=16·0° C. |
| Äthylbenzol | 1·49780 | Xylol (para) | 1·4927 | |

Die oben angeführten Resultate beweisen, da sie aus verschiedenen Reihen herausgenommen sind, dass das Gesetz:

$$M\frac{n-1}{D} = xA_1\frac{n_1-1}{d_1} + yA_2\frac{n_2-1}{d_2} + \ldots$$

nicht allgemein anwendbar ist, weil ja das Molekülgewicht aus der empyrischen Zusammensetzung abgeleitet und offenbar für isomere dasselbe Resultat herauskommen muss. Ich aber bin durch meine Versuche zu dem Schlusse gekommen, dass die Atomverkettung einen wesentlichen Einfluss auf den Brechungsindex ausübt und wenn meine Arbeit auch vielleicht nicht zu dem gewünschten Erfolge führen sollte, welchen ich zuerst als Problem gestellt, nämlich zu dem, dass sie eine Bestimmung des Molekülgewichtes fester und flüssiger Körper, unabhängig von den anderen Methoden, ermöglicht, so wird sie wenigstens zu den

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

thatsächlichsten Beziehungen der Formel zum Brechungsvermögen führen. — Ob metamere Substanzen einen gleichen Brechungsindex besitzen oder nicht, habe ich noch nicht untersucht. — Die Autorität Landolt's und Gladstone's bürgt aber für genaue und sichere Resultate, so dass es höchst wahrscheinlich erscheint. Aber die Metamere ist durch eine ganz andere Lagerung der Atome als die wirkliche Isomere bedingt. Metamere Substanzen haben doch gleiche oder sehr analoge Reste. Es ist klar, dass zwei Körper von der Formel[1]

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COO.CH_3-CH_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2-COO.CH_3 \end{matrix}$$

also essigsaures Äthyl und propionsaures Methyl, gleiche oder nahezu gleiche Brechungsindices haben, während der Index der Buttersäuren

$$a) \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-COOH \quad \text{und} \quad b) \quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2-CH_2-COOH \end{matrix}$$

verschieden ist, denn in den ersten Formeln sind je zwei Gruppen $CH_3$ und $CH_2$ und eine Gruppe COO, in den letzten sind aber in *a)* (Isobuttersäure) $2CH_3$ und eine CH Gruppe, die in der zweiten Formel nicht vorkommen. Die zukünftigen Theorien mögen andere, vielleicht bessere Formeln finden, aber jedenfalls wird immer eine verschiedene Gruppirung der Atomgruppen das Fundament sein. Und desshalb, weil physikalische Beobachtungen unumstösslich sind (sofern die Methode eine genügende), muss es unser Streben sein, die Formelbestimmung auf jene zurückzuführen.

Da aus dem oben Angeführten eine systematische Untersuchung vor Allem nöthig erscheint, habe ich dieselbe begonnen und gebe im Folgenden kurz die bislang von mir gewonnenen Resultate der Beobachtung.

Vorerst ist zu bemerken, dass ich die Versuche sowohl mit einem Steinheil'schen wie Abbé'schen Refractometer

---

[1] Von Isomeren liegen noch keine systematischen Versuche vor. Was früher als Isomerien gegolten, haben wir später als Metamerien erkannt, und dahin sind die früheren Worte Gladstone's und Landolt's u. A. zu übersetzen. — Ihre Versuche sind ja doch mit Metameren angestellt worden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at



wiederholte und gefunden habe, dass bei sonst gleicher Geschicklichkeit der Beobachtung das letzte dem ersten nicht untersteht, sondern in den fünf Decimalen (mit Benützung eines Nonius) die Methoden übereinstimmen, da nun das Abé'sche Refractometer auf totaler Reflexion basirt (Wolaston's Methode), da jeder der es gebraucht hat sich überzeugt haben wird, dass die Erkennung des richtigen Punktes bequemer und sicherer ist als bei den älteren Refractometern, da endlich die Dispersion sehr genau bestimmt werden kann und auch bei der neuen Einrichtung die Beobachtung des Brechungsexponenten fester Körper[1] möglich ist, habe ich nur letztere Beobachtungen hier angeführt.

Mein Instrument ist ein grosses Refractometer, von Zeiss in Jena bezogen, von vorzüglicher Qualität, dessen Constanten, die ich selbst nachgemessen habe, sich ergeben zu:
$w = 62° 0'$ der brechende Winkel des Doppelprismas,
$v = 1{\cdot}7179$ der Brechungsexponent des Doppelprismas,
$\delta v = v_F - v_D = 0{\cdot}01772$ Dispersion des Doppelprismas,
$2k = 198{\cdot}1 = 0{\cdot}0576$. $k$ ist die Dispersion eines Compensatorsprismas. Eine Beschreibung des Instrumentes kann ich als bekannt voraussetzen, da ja seit sechs Jahren die grossen Apparate im Gebrauche sind.

Die Beobachtungen beziehen sich auf die gelbe Natriumlinie *D* bei vollkommen durch den Compensator erzeugter Achromasie, die Zahlen sind das Mittel, welches bei zwei Einstellungen erhalten wird: einmal wenn man mit dem Compensator aus Roth ins farblose, und das zweitemal wenn man aus Blau in die farblose Grenze übergeht. — Bei meinen Versuchen wurde auch die Dispersion bestimmt und ebenfalls Regelmässigkeiten darin beobachtet.

Die Materialien wurden entweder elementaranalytisch bestimmt, oder auch durch Siedepunktsbestimmungen und Synthesen derselben die Reinheit constatirt. Es ist selbstverständlich, dass ganz reine Substanzen verwendet werden müssen; bei einzelnen mögen dann noch besondere Bemerkungen eine Aufklärung über die Darstellung geben. (Wasser = 1·3330)

---

[1] Die Details s. Abé Neuere Apparate zur Berechnung des Jena, p..... und v. Waltenhofen Lotos, Jahrgang 1875 — u. a. a. O.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

I. Untersuchung der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-6}$.

| | $n_d$ $t = 17°$ C. | $Sp$ $b = 712{\cdot}5^{mm}$ |
|---|---|---|
| Benzol. | 1·50300 | 78·0° C. |
| Toluol | 1·49750 | 103·2 |
| Xylol. | 1·49275 | 130·5 |
| Mesitylen | 1·4945 | 155·3 |
| Methylbenzol. | 1·4978 | 126·5 |
| Pseudocumol. | 1·5006 | 150·7 |
| Cymol . . . . | 1·4915 | 165·2 |
| Styrol | 1·5375 | — |

Schon aus der angeführten Reihe ist ersichtlich, dass eine einfache Beziehung zwischen den Grössen $\frac{n-1}{d}$ nicht stattfinden kann. Die methylirten Benzole folgen einem anderen Gesetz als die, in welche andere Gruppen eingeführt sind; ausserdem ist es durch noch später anzuführende Beobachtungen ausser Zweifel, dass die Stellung im Kerne einen Einfluss übt, und werden wir somit vor Allem bei Isomeren interne Isomeren von den externen wesentlich zu unterscheiden haben.

Die angeführte erste Versuchsreihe ist mit, von mir selbst möglichst gereinigten, aus Steinkohlenöl dargestellten Präparaten erzeugt, mit Ausnahme natürlich des Äthylbenzols, Mesitylens und Cymols. — Das Benzol wurde aus Krystallbenzol durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt, bis ein Product von 80·55° C. Sp. bei $742^{mm}$ erhalten wurde. — Das Toluol ist ebenfalls auch aus reinstem Toluol dargestellt. Ich habe sowohl das Benzol als Toluol verglichen mit dem von mir aus benzoesaurem Calcium, und Tolubalsam dargestellten, und sehr geringe Differenzen gefunden. Da ich der Controle halber jetzt in meinem Laboratorium synthetisch durch Einführung der Methylgruppen (beziehungsweise Äthyl etc.) darstellen lasse, da bei solchen Untersuchungen nie der Chemiker sich auf andere verlassen darf, so werde ich bald in der Lage sein, die Zahlen für absolut reine Substanzen zu corrigiren. Die Differenz ist nicht bedeutend. Für $C_6H_6$ (künstlich aus Benzoesäure Ca), ist $n = 1{\cdot}50453$, für das aus Steinkohlentheeröl $n = 1{\cdot}50450$ bei 15° C., für Toluol aus Tolubalsam $n = 1{\cdot}4985$, für Toluol aus Steinkohlentheeröl $1{\cdot}49852$.

Das Xylol war möglichst reines Paraxylol des Handels, welches durch Umkrystallisiren bei niedriger Temperatur gereinigt wurde (mit verdünnter Salpetersäure liefert es Paratoluylsäure). — Jedenfalls ist gerade wegen des Xylols die Synthese mit $JCH_3$ abzuwarten, da diese gewiss beruhigender ist und eine Identificirung mit den aus Xylylsäure und Parabromtoluol darzustellenden Präparaten erlaubt. — Das Mesitylen wurde durch Condensation aus Dimethylketon erhalten, das Äthylenbenzol durch Synthese mit Jodäthyl, das Cumol durch fractionirte Destillation aus käuflichem Cumol, das Cymol aus Campher mit Phosphorpentasulfid, endlich das Styrol (Äthenylbenzol) erhielt ich als Nebenproduct bei der Zimmtsäuredarstellung aus Storax liquid.; da ich wenig hatte, konnte keine Siedepunktsbestimmung gemacht werden.[1]

Um den Einfluss der Temperatur auf die Abnahme des Brechungsindex zu studiren, mag die folgende Beobachtungsreihe dienen:

| | 6·5° C. | 8° | 15° | 16° | 17° | 18° | 21° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Benzol . . | 1·5103 | 1·5100 | 1·5045 | 1·5034 | 1·50300 | — | 1·49900 |
| Toluol. | — | — | 1·4985 | 1·4978 | 1·4975 | — | 1·4934 |

auch für die höheren Glieder ergibt sich eine Differenz.

Da für unsere nächsten Betrachtungen die Dichte auch in Betracht kommt, so hielt ich es für nöthig, die Dichteangaben zu controliren, und wurden alle Dichtbestimmungen der Kohlenwasserstoffe mit einem Pyknometer unter Beobachtung der Cautelen in einem möglichst gleich temperirten Locale ausgeführt. Dasselbe gilt von den Beobachtungen der Brechungsexponenten bei verschiedener Temperatur, nur wurden da verschiedene Locale benützt, z. B. für die niedrigen Temperaturen das gegen Norden gelegene Gaszimmer, das durch 5—6 Stunden eine ziemlich egale Temperatur von 6—6·5° besass, und wurden sowohl die Präparate als der Apparat durch 2 Stunden darinnen gelassen, bis ich annehmen konnte, dass die Temperatur ganz gleich wäre.

Die Dichten bei 15·0—16° C. ergeben sich zu:

---

[1] Die Siedepunktsbestimmungen sind corrigirt. — Der Barometerstand ist unmittelbar in dem Raume gemessen worden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

| | | | |
|---|---|---|---|
| Benzol | .0·8872 | 15·0° C. (reinst aus | (Benzols. Ca) |
| Toluol | ...0·871$\bar{4}$ | 15·5 | (Tolubalsam) |
| Xylol..... | ..0·862$\bar{0}$ | 15·5 „ | |
| Mesitylen.... | .0·841$\bar{2}$ | 16·0 „ | (Aceton) |
| Äthylenbenzol | ..0·8710 | 16·0 „ | (synthetisch) |
| Pseudocumol | .0·8866 | | |
| Cymol..... | .0·867$\bar{2}$ | | |

Um schliesslich die Abnahme der Dichte approximativ zu bestimmen (genaue Angaben behalte ich mir vorläufig vor, bis ich alle Kohlenwasserstoffe untersucht) nahm ich käufliches Krystallbenzol. — Ich erhielt als Mittel mehrere Bestimmungen die mit Geissler'schen, mit Thermometer versehenem Piknometer gemacht wurden, folgende Zahlen:

| Dichte | Temperatur | Dichte | Temperatur |
|---|---|---|---|
| 0·8501 | 42° C. | 0·8615 | 33° C. |
| 0·8525 | 40 | 0·8690 | 27 |
| 0·8530 | 39 | 0·8740 | 24 |
| 0·8545 | 38 | 0·8790 | 20 |
| 0·8580 | 36 | 0·8802 | 19 |
| 0·8595 | 35 | 0·8830 | 17 |
| 0·8600 | 34 | 0·8850 | 15·4 |

Aus den bislang erzielten Resultaten definitive Schlüsse zu ziehen, wäre voreilig, ich will es erst dann thun, wenn ich das reiche Material, dass ich in der Zwischenzeit gesammelt, verarbeiten kann, und hoffe in kürzester Zeit über die Brechungsexponenten der durch reine Synthese erzeugten Kohlenwasserstoffe wie die der Derivate und Isomere berichten zu können.

Soviel geht aber bislang aus meinen Untersuchungen hervor 1. dass der Ausdruck $M\frac{n-1}{D} = xA_1\frac{n_1-1}{d}+\ldots$ nicht allgemein giltig ist; 2. dass Isomere, speciell der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, kein gleiches Molekülrefractionsvermögen besitzen, sondern das letzteres von der Atomverkettung abhängig ist, dass, wie auch Wüllner beobachtet, der Brechungsindex nicht in einem einfachen Verhältniss mit der Dichte abnimmt. Aus der Beobachtung geht hervor, dass 3. die Homologen eine ungleiche Differenz der Brechungsexponenten zeigen bei gleicher

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at



Anzahl von $CH_2$ Gruppen, je nachdem die Isomerie eine externe oder interne ist und dass das Refractometer somit wohl Aufschluss wird geben können, was für eine Atomgruppirung vorliegt.

So sehen wir die Differenz der Brechungsexponenten bei $C_6H_6$ und $C_7H_8 = 0{\cdot}0065$ bei Cumol und Cymol ($C_9H_{12}$—$C_{10}H_{14}$) gleich nahezu 0·019 also das dreifache, Cumol und Mesitylen also Isomere zeigen eine Differenz von 0·0061.

Dass sich das Refractometer auch für technische Zwecke eignen wird, gerade bei Körpern, wo uns die qualitative Analyse im Stiche lässt, braucht wohl nicht hervorgehoben zu werden. — Am Schlusse meiner Arbeit werde ich diesbezügliche für technische Analysen wichtige Daten, die ich theils selbst gemacht, und auch im Laboratortum unter meiner Leitung ausgeführt wurden, veröffentlichen.

Schliesslich spreche ich Herrn Zeiss in Jena für die exacte Ausführung seines auch für feste Körper anwendbaren Refractometers meinen besten Dank aus, da ich durch genaue Messungen mich von der Richtigkeit desselben überzeugt habe.